








Liquid coatings.

Patent number: EP0008344
 Publication date: 1980-03-05
 Inventor: DORFFEL JORG DR; SPEIER PETER; HANEKLAUS KARL-HEINZ
 Applicant: HUELS CHEMISCHE WERKE AG (DE)
 Classification:
 - international: C09D3/66; C08G63/18
 - european: C08G63/183; C08G63/672; C09D167/02
 Application number: EP19790102288 19790705
 Priority number(s): DE19782837522 19780828; DE19792909080 19790308

Also published as:
 EP0008344 (A3)
 EP0008344 (B1)

Cited documents:
 FR2242448
 FR2286866
 FR2280694
 DE1807776
 DE1805185
 more >>

Abstract of EP0008344

1. A liquid coating composition consisting of a mixture of a binder, a conventional solvent and optionally conventional assistants, the binder being A. 45 to 5 % by weight of an aminoplast and B. 55 to 95 % by weight of an at least bifunctional linear polyester or polyester mixture having a molecular weight of 1500 to 5000 and bearing predominantly free hydroxyl end groups optionally together with free carboxyl end groups, and the polyester constituting component B being obtained by condensation of I. butanediol, neopentyl glycol and optionally propanediol, with II. predominantly aromatic, but also aliphatic, dicarboxylic acids of 4 to 12 carbon atoms in the chain, characterized in that component I is a mixture of I.1 5 to 30 mol % of butanediol-(1,n), where n is 3 or 4, and II.2 95 to 70 mol % of neopentyl glycol, up to 60 mol % of which, based on neopentyl glycol as 100 mol %, can be replaced by propanediol-(1,2), and that component II is a mixture of II.1 95 to 70 mol % of one or more aromatic dicarboxylic acids, up to 30 mol % of which, based on total aromatic dicarboxylic acid as 100 mol %, can be replaced by cycloaliphatic dicarboxylic acid, and II.2 5 to 3 mol % of one or more aliphatic dicarboxylic acids.

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 79102288.2

(51) Int. Cl.³: **C 09 D 3/66**
C 08 G 63/18

(22) Anmeldetag: 05.07.79

(30) Priorität: 28.08.78 DE 2837522
 08.03.79 DE 2909080

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 05.03.80 Patentblatt 80/5

(84) Benannte Vertragsstaaten:
 BE CH FR GB IT NL SE

(71) Anmelder: CHEMISCHE WERKE HÜLS AG
 - RSP Patente / PB 15 - Postfach 13 20
 D-4370 Marl 1(DE)

(72) Erfinder: Dörffel, Jörg, Dr.
 Bitterfelder Strasse 4
 D-4370 Marl(DE)

(72) Erfinder: Heneklaus, Karl-Helmut
 Röntgenstrasse 16
 D-4370 Marl(DE)

(72) Erfinder: Speler, Peter
 Hammkamp 13
 D-4370 Marl(DE)

(54) Flüssige Überzugsmittel.

(57) Flüssige Überzugsmittel mit einem Bindemittel, bestehend aus

A. 45 - 5 Gewichtsprozent Aminoplasten
 und B. 55 - 95 Gewichtsprozent linearen Polyestern mit
 einem Molgewicht von 1 500 bis 5 000

wobei die Polyester der Komponente B. durch Kondensieren

von i. Butandiol, Neopentylglykol, Propandiol sowie weiteren
 längerkettigen Diolen
 mit II. aromatischen und ggf. aliphatischen Dicarbonsäuren

erhalten werden, mit dem Kennzeichen, daß die Komponente I. ein Gemisch darstellt, bestehend aus

I.1 5 - 30 Molprozent Butandiol-(1.n), wobei n den
 Wert 3 oder 4 annehmen kann,

I.2 95 - 70 Molprozent Neopentylglykol, das bis zu 60
 Molprozent - bezogen auf Neopentylglykol entsprechend
 100 Molprozent - durch Propandiol-(1.2) ersetzt sein kann

und I.3 0 - 30 Molprozent weiteren Diolen mit primären
 und/oder sekundären Hydroxylgruppen, die durch
 eine Kette von mindestens 3 C-Atomen getrennt sind

und daß die Komponente II. ein Gemisch darstellt, bestehend aus

II.1 95 - 70 Molprozent einer oder mehrerer aromatischer
 Dicarbonsäuren, die bis zu 30 Molprozent - bezogen auf alle
 aromatischen Dicarbonsäuren entsprechend 100 Molprozent -
 durch cycloaliphatische Dicarbonsäuren ersetzt sein können,

und II.2 5 - 30 Molprozent einer oder mehrerer aliphatischer
 Dicarbonsäuren.

CHEMISCHE WERKE HÜLS AG
- RSP PATENTE -

- 1 -

O.Z. 3038/3520

Flüssige Überzugsmittel

Gegenstand der Erfindung sind flüssige Überzugsmittel auf der Basis einer Mischung aus einem Bindemittel, üblichen Lösemitteln sowie gegebenenfalls üblichen Hilfsstoffen, wobei das Überzugsmittel als Bindemittel

5

A. 45 - 5 Gewichtsprozent Aminoplaste
und B. 55 - 95 Gewichtsprozent mindestens bifunktionelle, überwiegend freie Hydroxyl- neben gegebenenfalls freie Carboxylendgruppen tragende lineare Polyester bzw. -gemische mit einem Molgewicht von
1 500 - 5 000

10

enthält, wobei die Polyester der Komponente B. durch Kondensieren

15

von I. Butandiol, Neopentylglykol, Propandiol sowie weiteren längerkettigen Diolen mit primären und/oder sekundären Hydroxylgruppen

mit II. überwiegend aromatischen neben aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 - 12 C-Atomen in der Kette

20

erhalten werden.

Überzugsmittel, die als Bindemittel Gemische aus Polyestern und Aminoplasten enthalten, zählen zum Stand der Technik (DE-OS 1 805 186, DE-AS 2 621 657, DE-PS

25

1 805 182). Die daraus hergestellten Überzüge weisen sehr gute technologische und mechanische Eigenschaften auf.

5 Die Überzugsmittelsysteme zeigen in der Praxis unter bestimmten Auftragsbedingungen (dünne Überzugsschichten, sehr kurze Abluftzeit) nach dem Einbrennen am Überzug einen wesentlichen Mangel. Es werden wohl gleichmäßige Oberflächen erhalten, die jedoch Krater aufweisen. Abgesehen davon, daß hierdurch ein optisch ungünstiges Bild vom Überzug entsteht, stellen die Krater eine Schwach-
10 stelle dar, an der leicht eine Korrosion beginnen kann.

An sich ist die Kraterbildung eine für den Fachmann nicht unbekannte Fehlerquelle. Bei anderen Überzugsmittelsystemen kann sie durch übliche Hilfsmittel, wie z. B. Ver-
15 laufmittel, beseitigt werden. Bei den vorliegenden Systemen aus Polyestern und Aminoplasten hatte sich gezeigt, daß solche üblichen Maßnahmen nicht zu einem vollen Erfolg, d. h. zum vollständigen Verschwinden der Krater
20 führen. Im Gegenteil - mit steigender Zugabe entsprechender Hilfsmittelmengen fallen einige lacktechnische Eigenschaften, wie z. B. Überdruckbarkeit, der eingebrannten Überzüge ab. Aufgabe der Erfindung war es, das bekannte Überzugsmittelsystem so zu modifizieren, daß es unter
25 allen Umständen glatte, kraterfreie Überzüge ergibt, ohne daß das für dieses System charakteristisch gute Eigenschaftsbild verloren geht.

Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß in den Überzugsmitteln neben den Aminoplasten als Bindemittel noch Poly-
30 ester verwendet werden, die durch Kondensieren der Diolkomponente I. und der Säurekomponente II. erhalten werden, indem die Komponente I. ein Gemisch darstellt, bestehend aus

35

I.1 5 - 30 Molprozent Butandiol-(1.n), wobei n den Wert 3 oder 4 annehmen kann,

I.2 95 - 70 Molprozent Neopentylglykol, das bis zu

60 Molprozent - bezogen auf Neopentylglykol entsprechend 100 Molprozent - durch Propandiol-(1.2) ersetzt sein kann

5 und I.3 0 - 30 Molprozent weiteren Diolen mit primären und/oder sekundären Hydroxylgruppen, die durch eine Kette von mindestens 3 C-Atomen getrennt sind

10 und daß die Komponente II. ein Gemisch darstellt, bestehend aus

15 II.1 95 - 70 Molprozent einer oder mehrerer aromatischer Dicarbonsäuren, die bis zu 30 Molprozent - bezogen auf alle aromatischen Dicarbonsäuren entsprechend 100 Molprozent - durch cycloaliphatische Dicarbonsäuren ersetzt sein können,

20 und II.2 5 - 30 Molprozent einer oder mehrerer aliphatischer Dicarbonsäuren.

25 Die Diolkomponente I. setzt sich vorzugsweise zusammen aus 10 bis 25 Molprozent Butandiol-(1.3) bzw. Butandiol-(1.4) und 90 bis 75 Molprozent Neopentylglykol. Darüber hinaus ist es eine bevorzugte Maßnahme, bis zu 50 Molprozent - den gesamten Neopentylglykolanteil als 100 Molprozent gerechnet - dieses Diol durch Propandiol-(1.2) zu ersetzen.

30 Als in untergeordneten Mengen mitzuverwendende Dirole (I.3) mit primären und/oder sekundären Hydroxylgruppen, die durch eine Kette von mindestens 3 C-Atomen getrennt sind, eignen sich beispielsweise Propandiol-(1.3), Butandiol-(1.3), Butandiol-(1.4), Pentandiol-(1.4), Pentandiol-(1.5), Hexandiol-(1.4), Hexandiol-(1.5), Hexandiol-(1.6), 2-Ethylpropandiol-(1.3), 2-Ethylhexandiol-(1.3), Cyclohexandiol-(1.4) sowie 1.4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan. Diese Dirole sollen sich grundsätzlich von dem als
35 Komponente I.1 genannten Butandiol-(1.4) unterscheiden.

Als aromatische Dicarbonsäuren sind u. a. Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure geeignet. Sie werden vorzugsweise in Mengen von 90 bis 75 Molprozent eingesetzt, wobei Isophthalsäure und insbesondere Phthalsäure der Vorzug gegeben wird. Bis zu 30 Molprozent, vorzugsweise <15 Molprozent - bezogen auf alle aromatischen Dicarbonsäuren entsprechend 100 Molprozent - können diese durch cycloaliphatische Säuren, wie Hexahydroterephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Hexahydroisophthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Endoethylen-tetrahydrophthalsäure bzw. Hexachlorendomethylen-tetrahydrophthalsäure, ersetzt werden.

Als aliphatische Säuren der Komponente II.2 können z. B. Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebazinsäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure, 2.2.4-Trimethyladipinsäure oder 2.4.4-Trimethyladipinsäure, eingesetzt werden. Die Verwendung gesättigter aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere Adipinsäure, wird bevorzugt. Die genannten Säuren werden insbesondere in Mengen von 10 bis 25 Molprozent eingesetzt.

Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch ihre Ester mit kurzkettigen Alkoholen, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, als Ausgangsprodukte gewählt werden. Sofern die Dicarbonsäuren Anhydride bilden, können auch diese verwendet werden.

Die zu den Komponenten I.3 bzw. II. aufgezählten Diöle bzw. Dicarbonsäuren können sowohl einzeln als auch im Gemisch eingesetzt werden.

Überzüge mit besonders guten Eigenschaften werden dann erhalten, wenn in den Überzugsmitteln als Bindemittelkomponente Polyester verwendet werden, deren mittleres Molekulargewicht vorzugsweise im Bereich von 2 000 bis 4 000; insbesondere von 2 500 bis 3 500 liegt. Unter mittlerem Molekulargewicht wird dasjenige verstanden, welches als

Zahlenmittel ausgedrückt und durch Endgruppentitration bestimmt wird. - Ferner ist es von Vorteil, wenn solche Polyester verwendet werden, die überwiegend Hydroxylendgruppen besitzen.

5

Die Zusammensetzung der Polyester sowie ihr Molekulargewicht haben einen wesentlichen Einfluß auf das lacktechnische Verhalten der Überzugsmittel bzw. auf die Eigenschaften der eingebrannten Überzüge. Nach welchen Gesichtspunkten die Säurekomponente und das Molekulargewicht auszuwählen bzw. einzustellen sind, ist dem Fachmann bekannt (siehe z. B. DE-PS 1 805 182, Spalte 4, Zeile 42 ff). Es ist weiterhin selbstverständlich, bei der Auswahl der Säurebausteine zu beachten, daß die daraus hergestellten Polyester mit den mitzuverwendenden Aminoplasten eine ausreichende Löslichkeit bzw. Verträglichkeit aufweisen.

20

Das gleiche gilt für die Zusammensetzung der Diolkomponente. Wird ausschließlich Neopentylglykol als Diol verwendet, so werden Überzugsmittel erhalten, die im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Überzügen mit schlechten mechanischen Eigenschaften, insbesondere bezüglich der Haftfestigkeit nach starker Verformung (Tiefziehen) führen. Außerdem sind Glanz und Oberflächenglätte der Überzüge unbefriedigend. Weiterhin neigen derartige Polyester bei höherem Anteil an aromatischen Dicarbonsäuren, die zur Erreichung ausreichender Härte der Überzüge erforderlich sind, in üblichen Lacklösemitteln, wie z. B. Aromaten, Estern oder deren Mischungen, zum Kristallisieren. Sie sind daher für die Praxis nicht geeignet.

30

Das als wesentliche Diolkomponente vorliegende Neopentylglykol kann bis zu 60 % durch Propandiol-(1.2) ersetzt werden. Darüber hinausgehende Propandiol-(1.2)-Anteile führen zu Überzügen mit Kratern. Wird das Neopentylglykol teilweise durch Ethylenglykol ersetzt, werden Überzugsmittel erhalten, die ebenfalls nur zu Überzügen mit Kratern führen.

35

Ersetzt man das erfindungsgemäß mitzuverwendende Butandiol (gemäß Komponente I.1 des Patentanspruches) vollständig durch andere Diole, von denen bekannt ist, daß sie flexiblere Überzüge ergeben, so z. B. Diethylenglykol, Dipropylenglykol oder Hexandiol-(1.6), so werden
5 gleichfalls ausschließlich Überzüge mit Kratern erhalten.

Die Herstellung der Polyester erfolgt nach bekannten Methoden, wie sie beispielsweise in DE-PS 1 805 182, Spalte 4, Zeile 16 ff, beschrieben sind. In der Regel wird
10 zur Herstellung der Polyester in der Ausgangsmischung ein Diol/Dicarbonsäure-Verhältnis gewählt, welches > 1 ist. Üblicherweise wird die Veresterungsreaktion solange durchgeführt, bis Polyester mit Säurezahlen < 10 mg KOH/g
15 erhalten werden.

Als geeignete Aminoplaste kommen die bekannten Umsetzungsprodukte von Aldehyden, insbesondere Formaldehyd mit mehrere Amino- oder Amidogruppen tragenden Substanzen
20 infrage, wie z. B. Melamin, Harnstoff, Dicyandiamid, Benzoguanamin etc. Besonders geeignet sind die mit Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen in der Kette veretherten Melamin-Formaldehyd-Kondensate, wie sie z. B. bei D. H. Solomon, The Chemistry of Organic Filmformers, 235 - 240,
25 John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967, beschrieben werden.

Das Gewichtsverhältnis Polyester zu Aminoplast kann zwischen 55 : 45 und 95 : 5, vorzugsweise zwischen 75 : 25
30 und 90 : 10 schwanken; das für den jeweiligen Verwendungszweck der Lacke optimale Verhältnis läßt sich durch wenige Vorversuche leicht ermitteln. Dabei ist zu berücksichtigen, daß häufig durch Erhöhung des Aminoplastanteils die Härte der Lackfilme erhöht und deren Elastizität vermindert wird, während bei Erniedrigung des Aminoplastanteils die Härte nachläßt und die Flexibilität zunimmt.
35

- Zur Herstellung der Überzüge werden in der Regel zunächst Polyester und Aminoplast in üblichen Lacklösemitteln, wie beispielsweise Toluol, Xylol, Gemischen höhersiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe, Propanol, i-Propanol, Butanol, Ethylacetat, Butylacetat, Ethylglykolacetat, Butylglykol, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Trichlorethylen oder auch Gemische der genannten Lösemittel, gelöst.
- 10 Der Bindemittelgehalt der Überzugsmittel kann je nach Verwendungszweck in den üblichen Grenzen schwanken. Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können neben größeren Mengen Pigment die üblichen Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten, insbesondere Verlaufmittel oder zusätzlich andere
- 15 Bindemittel, wie z. B. Epoxidharze bzw. hydroxylgruppenhaltige Silikonharze.
- Das Bindemittel/Pigment-Verhältnis wird durch den jeweiligen Verwendungszweck des Überzugs bestimmt. So werden
- 20 die Bindemittel, wenn sie zur Herstellung von Autodecklacken oder Industrielacken eingesetzt werden, im Verhältnis 1 : 0,3 bis 1 : 1 pigmentiert. Selbst bei einem Bindemittel/Pigment-Verhältnis von 1 : 1,1 bis 1 : 1,3, wie es bei der Emballagenlackierung oder beim Coil-
- 25 coating üblich ist, zeigen die Überzüge ungewöhnlich gute Eigenschaften. Das erfindungsgemäße Überzugsmittel kann auch noch höhere Pigmentgehalte aufweisen, wie sie z. B. bei der Herstellung von Grundierungen üblich sind.
- 30 Das erhaltene Überzugsmittel wird nach üblichen Verfahren, beispielsweise Streichen, Spritzen, Tauchen oder Walzen - kalt, warm oder heiß - aufgetragen und bei Temperaturen zwischen 100 und 350 °C, vorzugsweise zwischen 120 und 320 °C eingebrannt. Die dabei ablaufenden Ver-
- 35 netzungsreaktionen werden durch saure Verbindungen katalytisch beschleunigt. Insbesondere bei Verwendung von nahezu vollständig veretherten Hexamethylolmelaminderivaten werden daher bevorzugt saure Katalysatoren, wie

z. B. p-Toluolsulfonsäure, dem Überzugsmittel zugesetzt. Da es bei Einsatz dieser stark sauren Verbindungen bereits bei Raumtemperatur zu einer Erhöhung der Viskosität des Überzugsmittels kommen kann, ist es angebracht, ge-
5 blockte Katalysatoren einzusetzen, die erst bei höheren Temperaturen ihre katalytische Wirksamkeit entfalten. Aus Gründen der verbesserten Lagerstabilität und der besseren elektrostatischen Verarbeitbarkeit ist die Verwendung von solchen geblockten Säuren bevorzugt, wie sie in der DE-AS
10 2 345 114 oder DE-PS 2 356 768 beschrieben sind. Bei Einsatz von höherreaktiven Aminoplasten wird vorzugsweise auf einen Zusatz von Katalysatoren verzichtet.

Sofern es die Umstände gebieten, kann auch dadurch der
15 Zusatz von stark sauren Substanzen vermieden werden - insbesondere bei Verwendung von Polyestern mit sehr niedriger Säurezahl - indem diese mit etwa 1 bis 5 Gewichtsprozent - bezogen auf den Polyester - eines Anhydrids einer relativ stark sauren Dicarbonsäure, wie z. B.
20 Maleinsäure oder Trimellitsäure, umgesetzt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Überzüge haben eine Fülle von guten Eigenschaften. Sie sind hochglänzend, gut pigmentierbar und besitzen eine ausgezeichnete Haftung -
25 insbesondere auf Metallen. Bei Salzsprühversuchen, Tropentests und Prüfungen im Weatherometer zeigen sie eine gute Korrosionsschutzwirkung und Wetterbeständigkeit. Die Überzugsmittel selbst zeigen, insbesondere bei Verwendung nichtionogen geblockter Katalysatoren oder Einsatz höher-
30 reaktiver Melaminharze, gute Lagerstabilitäten. Außerdem zeichnen sich diese Systeme durch gute Standfestigkeit an senkrechten Flächen während des Einbrennens aus.

Eine herausragende Eigenschaft der erfindungsgemäßen
35 Überzugsmittel ist die Tatsache, daß sie nach dem Einbrennen glatte, kraterfreie Überzüge ergeben, selbst wenn sie in dünner Schicht aufgetragen und anschließend nach einer nur sehr kurzen Abluftzeit eingebrannt werden.

Gleichfalls hervorragend bewähren sich die Überzugsmittelsysteme, wenn sie nach dem Auftragen in einer kurzen Zeit und deswegen bei relativ hohen Temperaturen eingebrannt werden. Auch unter diesen Bedingungen ergeben sich
5 kraterfreie Überzüge. Die bisherigen, aus dem Stande der Technik bekannten Systeme führten unter den obengenannten Bedingungen zu nicht befriedigenden Ergebnissen.

Beispiele

10

I. Polyesterherstellung

15

20

a. 999 g Neopentylglykol, 108 g Butandiol-(1.4), 1 066 g Phthalsäureanhydrid und 350 g Adipinsäure werden unter einem Stickstoffstrom auf 150 °C erhitzt, 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen und nach Erwärmung auf 200 °C weitere 37 Stunden unter Auskreisen des Wassers bis zu einer Säurezahl von 4,9 mg KOH/g kondensiert. Nach dem Abkühlen der Schmelze wird der Polyester bei 120 °C 70 %ig in einem Gemisch aus einem handelsüblichen, hochsiedende aromatische Kohlenwasserstoffe enthaltenden Lösemit-
tel (SOLVESSO® 150) und Ethylglykol (9 : 1) gelöst.

25

30

b. 636 g Neopentylglykol, 465 g Propandiol-(1.2), 1 587 g Phthalsäureanhydrid und 361 g Adipinsäure werden innerhalb von 11 Stunden bei einer maximalen Temperatur von 200 °C bis zu einer Säurezahl von 76 mg KOH/g umgesetzt. Nach Abkühlung auf 150 °C werden 194 g Butandiol-(1.4) hinzugefügt. Unter weiterem Auskreisen des Wassers wird die Veresterung innerhalb von 25 Stunden bei 200 °C bis zu einer Säurezahl des Polyesters von 4,4 mg KOH/g fortgeführt. Das Harz wird wie unter I.a angegeben gelöst.

35

c. 632 g Neopentylglykol, 462 g Propandiol-(1.2), 202 g Butandiol-(1.3), 1 539 g Phthalsäureanhydrid und 350 g Adipinsäure werden unter einem Stickstoffstrom auf 150 °C erhitzt, 2 Stunden bei dieser Tem-

peratur belassen und nach Erwärmung auf 200 °C 41
weitere Stunden unter Auskreisen des Wassers bis zu
einer Säurezahl von 4,8 mg KOH/g kondensiert. Der
erhaltene Polyester weist eine Hydroxylzahl von 40,5
mg KOH/g auf, entsprechend einem mittleren Moleku-
largewicht von 2 470. Das Harz wird wie unter I.a
angegeben gelöst.

II. Herstellung des Überzugsmittels

Die 70 %ige Polyesterlösung wird im Verhältnis 82 :
18 - bezogen auf den Polyester - mit einem handels-
üblichen flüssigen, weitgehend methylveretherten
Hexamethylolmelamin (MAPRENAL® MF 900) gemischt und
mit Titandioxid im Verhältnis 1 : 0,8 (Bindemittel :
Pigment) pigmentiert. Nach Zugabe von 3,4 % - bezo-
gen auf das Gesamtbindemittel - einer handelsübli-
chen 50 %igen Lösung eines nichtionogenen geblockten
Katalysators wird das Überzugsmittel mit einem Ge-
misch aus SOLVESSO 150 und Ethylglykol (8 : 2) auf
eine Viskosität verdünnt, die im DIN-Becher 4 (DIN
53 211) einer Auslaufzeit von 90 sec entspricht.

III. Herstellung und Prüfung der Überzüge

Zur Prüfung wird das Überzugsmittel gemäß II. mit
einer Spiralwalze auf 0,7 mm starke zinkphosphatier-
te Probebleche aufgebracht und unverzüglich bei ei-
ner Ofentemperatur von 265 °C bzw. 315 °C (Objekt-
temperatur in beiden Fällen: ca. 235 °C) 60 sec bzw.
120 sec eingebrannt. Die Überzüge wiesen eine
Schichtdicke von 25 bis 30 µm auf.

Zur Bestimmung der Flexibilität wird der T-Bend-
Test durchgeführt; hierbei wird eine gute Flexibili-
tät durch niedrige Zahlenwerte ausgedrückt, mit
steigenden Werten verschlechtert sich die Eigenschaft.
Die Härte wird als Bleistifthärte bestimmt. Beide Un-
tersuchungen werden gemäß der ECCA-Norm durchgeführt.

- Zur Feststellung der Güte der Haftung des Überzugs auf der Oberfläche des Probebleches wird in Anlehnung an die ECCA-Norm ein in der Praxis üblicher Test durchgeführt. Hierbei wird nach Durchführung des T-Bend-Testes an dem
- 5 gleichen Probestück auf die Knickstelle ein Klebeband gedrückt und mit rascher Bewegung abgerissen. Die für diese Messung angegebene Maßzahl bedeutet denjenigen T-Bend-Wert, bei dem die Beschichtung gerade noch nicht abgerissen wird.
- 10 Die Glanzwerte werden nach Gardener (Reflexionswinkel: 60°) bestimmt.
- 15 Alle Mengenangaben beziehen sich auf das Gewicht, es sei denn, es werden andere Einheiten ausdrücklich angeführt.
- Mit Buchstaben gekennzeichnete Versuche sind nicht erfindungsgemäß.
- 20 Die Polyester der Versuche 1, 2, 3, D, E, F und G werden gemäß I.a, der des Versuches 4 gemäß I.b und die der Versuche 5, 6, H, I, K und L gemäß I.c hergestellt. Die Polyester (PE) besaßen nachstehende Zusammensetzung (Tabelle 1) und Eigenschaften (Tabelle 2). Die Herstellung
- 25 von Lacken und Überzügen sowie deren Prüfung erfolgte in den Versuchen 1, 2, 3, 5 und 6 bzw. D bis L wie unter II. und III. beschrieben. Der Polyester des Versuches 4 wurde entsprechend Versuch A zu einem Überzugsmittel verarbeitet.

0008344

- 12 -

O.Z. 3038/3520

Tabelle 1

5

10

15

20

25

30

35

Versuch	PE ^{*)} aus [Mol]	mittleres Mol- gewicht ^{**)}	Säurezahl [mg KOH/g]
1	8 NPG 1 BD-(1.4) 6 PSA 2 ADS	2 360	4,9
2	7 NPG 2 BD-(1.4) 6 PSA 2 ADS	2 670	4,7
3	3,8 NPG 3,8 PG 1,4 BD-(1.4) 6,5 PSA 1,5 ADS	2 955	5,3
4	5,1 NPG 5,1 PG 1,8 BD-(1.4) 8,95 PSA 2,05 ADS	2 865	4,4
5	3,8 NPG 3,8 PG 1,4 BD-(1.3) 6,5 PSA 1,5 ADS	2 470	4,8
6	7,5 NPG 1,5 BD-(1.3) 6 PSA 2 ADS	2 380	4,9
D	9 NPG 6 PSA 2 ADS	2 350	4,8
E	4 NPG 5 BD-(1.4) 6 PSA 2 ADS	3 050	9,7

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Versuch	PE ^{*)} aus [Mol]	mittleres Mol- gewicht ^{**)}	Säurezahl [mg KOH/g]
5	F	3,8 NPG 3,8 PG 1,4 DEG 6,5 PSA 1,5 ADS	2 620	4,7
10	G	2,8 NPG 4,8 PG 1,4 BD-(1.4) 6,5 PSA 1,5 ADS	3 050	5,2
15	H	9 NPG 6 PSA 2 ADS	2 350	4,8
20	I	3,8 NPG 3,8 PG 1,4 DEG 6,5 PSA 1,5 ADS	2 620	4,7
25	K	3,8 NPG 3,8 PG 1,4 HD 6,5 PSA 1,5 ADS	2 140	4,3
30	L	2,8 NPG 4,8 PG 1,4 BD-(1.3) 6,5 PSA 1,5 ADS	2 475	4,2

- *) NPG = Neopentylglykol
 BD-(1.3) = Butandiol-(1.3)
 BD-(1.4) = Butandiol-(1.4)
 PG = Propandiol-(1.2)
 DEG = Diethylenglykol

Tabelle 1 (Fortsetzung)

*) HD = Hexandiol-(1.6)
PSA = Phthalsäureanhydrid
5 ADS = Adipinsäure

**) Zahlenmittel - bestimmt durch Endgruppentitration

Versuch A (gemäß DE-PS 1 805 182)

10 Aus 5 Molen Ethylenglykol, 5 Molen Propandiol-(1.2), 1,2
Molen Diethylenglykol, 8,3 Molen Phthalsäureanhydrid und
1,9 Molen Adipinsäure wird ein Polyester mit einer Säure-
zahl von 4,7 mg KOH/g hergestellt. Das Harz besitzt ein
15 mittleres Molekulargewicht von 2 545.

Eine 70 %ige Lösung des Polyesters in Ethylglykolacetat
wird mit einem handelsüblichen, weitgehend methylverether-
ten Hexamethylolmelamin im Verhältnis - bezogen auf den
20 Polyester - von 82 : 18 gemischt, mit Titandioxid im Ver-
hältnis (Bindemittel : Pigment) 1 : 1 in Gegenwart von
0,3 Gewichtsprozent eines handelsüblichen Verlaufmittels
(MODAFLOW®) und 0,1 Gewichtsprozent eines Netzmittels
(MARLINAT® DF 8) pigmentiert und mit 3,4 % - bezogen auf
25 das Gesamtbindemittel - einer handelsüblichen 50 %igen
Lösung eines nichtionogenen geblockten Katalysators ver-
setzt. Nach Verdünnung mit einem Ethylglykolacetat/SOL-
VESSO 150-Gemisch (5,2 : 4,8) auf eine Viskosität ent-
sprechend einer Auslaufzeit von 100 sec im DIN-Becher 4
30 (berechneter Feststoffgehalt: 78 %) erfolgte die Herstel-
lung und Prüfung des Überzugs wie unter III. beschrieben.

Der Überzug weist sehr gute mechanische Eigenschaften auf
(T-Bend-Test: 0, Bleistifthärte: H). Infolge des Auftre-
35 tens von Kratern ist er jedoch für die Praxis unbrauch-
bar. -

Versuch B (gemäß DE-OS 1 805 186)

5 Aus 10 Molen Ethylenglykol, 7,5 Molen Phthalsäureanhydrid und 1,5 Molen Adipinsäure wird ein Polyester mit einer Säurezahl von 4,2 mg KOH/g hergestellt. Das Harz besitzt ein mittleres Molekulargewicht von 2 210. Die Herstellung des Überzugsmittels und des Überzuges sowie deren Prüfung erfolgte wie unter Versuch A beschrieben.

10 Versuch C (gemäß DE-AS 2 621 657, Beispiel 1)

15 Aus 5 Molen Ethylenglykol, 4 Molen Neopentylglykol, 2 Molen Hexandiol-(1.6), 7 Molen Phthalsäureanhydrid, 2 Molen Isophthalsäure und 1 Mol Adipinsäure wird ein Polyester mit einer Säurezahl von 6,7 und einer Hydroxylzahl von 43,5 mg KOH/g hergestellt. Der Polyester wird 70 %ig in einem Gemisch aus SOLVESSO 150 und Ethylglykol (9 : 1) gelöst. Die Herstellung des Überzugsmittels und der Überzüge erfolgte wie unter II. und III. beschrieben.

Tabelle 2

Ver- such	*)	T-Bend-Test ohne mit Klebebandabriß		Bleistift- härte	Glanz [%]	Aussehen der Beschichtung	
5	1	a	0	1	H	87	einwandfreie Oberfläche, keine Krater- bildung
10	2	a	0	0	F	91	wie Versuch 1
	3	a	0	1	H	90	wie Versuch 1
	4	a	0	0-1	H	-	wie Versuch 1
15	5	a	0	1-2	H	90	guter Verlauf, kraterfrei
		b	0	1-2	2H	89	guter Verlauf, kraterfrei
	6	b	0	0-1	2H	89	guter Verlauf, kraterfrei
20	B	a	0	0-1	F	-	Kraterbildung
	C	a	1	4	H	90	wie Versuch B
	D	a	1	3	H	73	Apfelsinen- schaleneffekt
	E	a	0	1	HB	78	Apfelsinen- schaleneffekt
25	F	a	1	3	F	89	wie Versuch B
	G	a	1	2	H	91	wie Versuch B
	H	a	1	3	H	73	Apfelsinen- schaleneffekt
30	I	a	1	3	F	89	Kraterbildung
	K	a	0	2	H	81	Kraterbildung
	L	b	1-2	2	2H	83	Kraterbildung

*) Einbrennbedingungen:

a = 315 °C/60 sec

b = 265 °C/120 sec

Patentanspruch:

5 Flüssiges Überzugsmittel auf der Basis einer Mischung aus einem Bindemittel, üblichen Lösemitteln sowie gegebenenfalls üblichen Hilfsstoffen, wobei das Überzugsmittel als Bindemittel

10 A. 45 - 5 Gewichtsprozent Aminoplaste
und B. 55 - 95 Gewichtsprozent mindestens bifunktionelle, überwiegend freie Hydroxyl- neben gegebenenfalls freie Carboxylendgruppen tragende lineare Polyester bzw. -gemische mit einem Molgewicht von 1 500 - 5 000

15 enthält und wobei die Polyester der Komponente B. durch Kondensieren

20 von I. Butandiol, Neopentylglykol, Propandiol sowie weiteren längerkettigen Diolen mit primären und/oder sekundären Hydroxylgruppen
mit II. überwiegend aromatischen neben aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 - 12 C-Atomen in der Kette

25 erhalten werden,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente I. ein Gemisch darstellt, bestehend aus

30 I.1 5 - 30 Molprozent Butandiol-(1.n), wobei n den Wert 3 oder 4 annehmen kann,
I.2 95 - 70 Molprozent Neopentylglykol, das bis zu 60 Molprozent - bezogen auf Neopentylglykol entsprechend 100 Molprozent - durch Propandiol-(1.2) ersetzt sein kann
35 und I.3 0 - 30 Molprozent weiteren Diolen mit primären und/oder sekundären Hydroxylgruppen, die durch eine Kette von mindestens 3 C-Atomen getrennt sind

und daß die Komponente II. ein Gemisch darstellt, bestehend aus

5

II.1 95 - 70 Molprozent einer oder mehrerer aromatischer Dicarbonsäuren, die bis zu 30 Molprozent - bezogen auf alle aromatischen Dicarbonsäuren entsprechend 100 Molprozent - durch cycloaliphatische Dicarbonsäuren ersetzt sein können,

10

und II.2 5 - 30 Molprozent einer oder mehrerer aliphatischer Dicarbonsäuren.